

RECEIVED

NOV. 17. 2003

EIKOH PATENT OFFICE

## PCT COOPERATION TREATY

PCT/JP03/11510 09 MAR 2004

from the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

To:

OGURI, Shohei  
Eikoh Patent Office  
28th Floor, ARK Mori Building  
12-32, Akasaka 1-chome  
Minato-ku, Tokyo 107-6028  
Japan

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 05 November 2003 (05.11.03)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference P04596700	
International application No. PCT/JP03/11510	International filing date (day/month/year) 09 September 2003 (09.09.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 10 September 2002 (10.09.02)
Applicant SANKIO CHEMICAL CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
10 Sept 2002 (10.09.02)	2002-264202	JP	23 Octo 2003 (23.10.03)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.90.90

Authorized officer

PETRESKA Gorica

Telephone No. (41-22) 338 9999

10/527064

PCT/PTO 09 MAR 2003

PCT/JP 03/11510

09.09.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

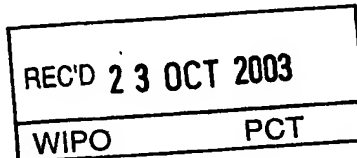
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 9月10日

出願番号  
Application Number: 特願2002-264202  
[ST. 10/C]: [JP 2002-264202]

出願人  
Applicant(s): 三協化学株式会社



BEST AVAILABLE COPY

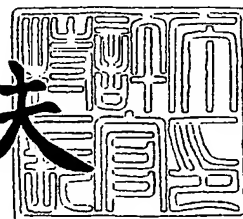
CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-42555

【提出日】 平成14年 9月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 - 2 - 3 三協化学株式会社  
生産技術研究所内

【氏名】 久保 紳二

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 - 2 - 3 三協化学株式会社  
合成化学研究所内

【氏名】 新藤 太一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 - 2 - 3 三協化学株式会社  
合成化学研究所内

【氏名】 青木 秀文

【特許出願人】

【識別番号】 000175607

【氏名又は名称】 三協化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

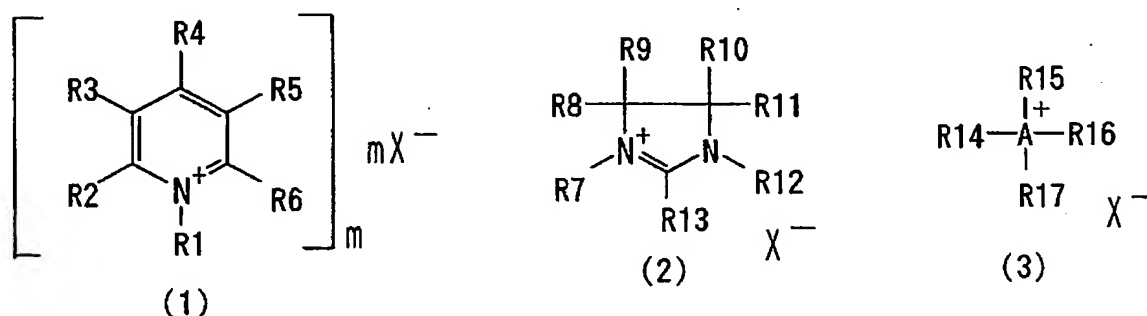
【書類名】 明細書

【発明の名称】 アリールアミンの製造方法

【特許請求の範囲】

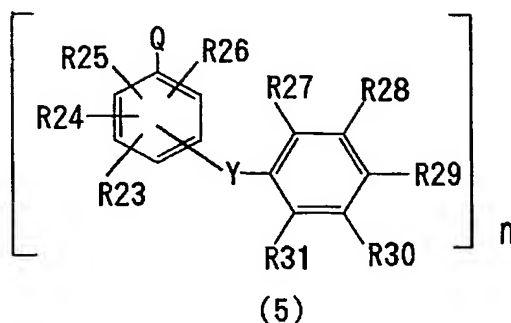
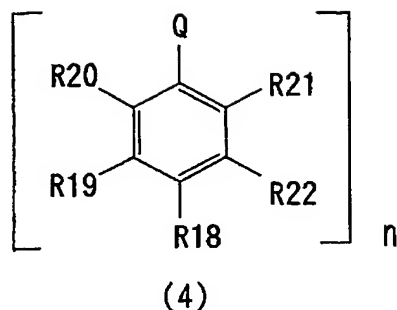
【請求項1】 下記一般式(1)～(3)で表される有機塩の少なくとも一つ、銅触媒および塩基の存在下で、下記一般式(4)または(5)で表される芳香族ハロゲン化合物と芳香族アミンとを反応させることを特徴とするアリールアミンの製造方法。

【化1】



(式(1)～(3)中、Aは窒素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子を示す。R<sub>1</sub>～R<sub>17</sub>は同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボニル基、スルホニル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、ヘテロ環残基、ハロゲン原子を表す。ただしR<sub>1</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>14</sub>～R<sub>17</sub>は水素原子であってはならない。R<sub>8</sub>とR<sub>10</sub>とで二重結合を形成してもよく、またR<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>～R<sub>13</sub>のそれぞれの中での結合し得る2つの置換基が結合して環を形成してもよい。mは1または2を表す。mが2の場合はR<sub>2</sub>～R<sub>6</sub>のいずれかが連結基を表し、連結する二つにおいてそれぞれの連結部位は異なってもよい。X<sup>-</sup>は任意の陰イオンを示す。)

## 【化 2】



(式 (4) 及び (5) 中、Q は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。Y は酸素原子、硫黄原子、 $-C(R32)(R33)$ 、 $-N(R34)$ 、アリーレン基を示す。R18～R34 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジ置換アミノ基、ヘテロ環残基、ハロゲン原子を表す。R18～R22, R23～R34 の結合し得る任意の 2 つの基によって環を形成してもよい。n は 1 または 2 を表す。一般式 (4) において n が 2 の場合は、R18～R22 のうちいずれかが連結基を示し、連結する二つにおいてそれぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。一般式 (5) において n が 2 の場合は、R23～R34 のうちいずれかが連結基を示し、連結する二つにおいてそれぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は電子材料用素材、又はその中間体として有用なアリールアミン、特にトリアリールアミン又はジアリールアミンを高純度且つ低コストで製造する方法を提供するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

本発明の反応はウルマン縮合反応として分類される反応の範疇に含まれる。ウルマン縮合反応は芳香族アミンと芳香族ハロゲン化合物、好ましくは芳香族ヨウ化物とを塩基及び銅触媒の存在下に反応させてアリールアミンを合成する方法

であり、F. Ullmann (例えば非特許文献1参照) によって発見された。

従来、この反応は一般的に反応時間が長く、しかも実用的なアリール化速度を達成するためには通常 200℃以上の高温を必要とするため、生成物の酸化や不均化、二量化反応等によって副生成物が多く生成する。通常、電子材料用素材又はその中間体は高純度のものが要求されるが、この副生成物の分離精製は非常に困難であり、大きな問題点であった。また、芳香族アミンと反応する芳香族ハロゲン化合物は、より高価なヨウ素化芳香族化合物を使用しなければ効率良く反応が進行しないこと、高温反応に対応可能な設備が必要なこと等、コスト高となる欠点があった。

#### 【0003】

反応を効率よく進行させ、副生成物を抑制する方法は試みられており、例えば、芳香族アミン化合物とヨウ素化芳香族化合物とを無溶媒または不活性炭化水素溶媒中、銅触媒と水酸化カリウムの存在下で反応するトリアリールアミンの製造方法(特許文献1参照)、クラウンエーテルやポリエチレングリコールなどの界面活性剤を添加するトリアリールアミンの製造方法(特許文献2～特許文献5参照)等が提案されている。しかし、これらの方法も純度的に十分満足のいくものではなく、ヨウ素化芳香族化合物を使用する問題点は解決されていない。

高純度のアリールアミン化合物を製造するためには、より低温で反応させることが好ましく、芳香族アミン化合物とヨウ素化芳香族化合物とを芳香族溶媒中、銅触媒と水酸化カリウムと第三級アミン化合物の共存下に 120～150℃で反応するトリアリールアミン化合物の製造方法が提案されている(特許文献6～特許文献11参照)。しかし、これらの方法も収率、純度共に満足のいくものではなく、高度に精製する必要があった。またこの方法でも安価な塩素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物では収率が低く用いることができないため、高価なヨウ素化芳香族化合物を使用しなければならず、コスト的な課題が残されていた。

#### 【0004】

また、ハロゲン化ニトロベンゼンとアニリン誘導体から銅触媒とアンモニウム塩又はホスホニウム塩の存在下で(特許文献12参照)、あるいは銅触媒及びホスホニウム塩の存在下で(特許文献13参照)ウルマン反応を用いてニトロジフ

フェニルアミンを高価に製造する方法が提案されている。しかし、これらの方法は反応活性なハロゲン化ニトロベンゼン化合物からニトロジフェニルアミンを得る方法に特定された方法で、有機化学的に多様なアリールアミンを合成するには好ましくない。また、目的物のニトロジフェニルアミンも高純度で得られておらず、電子材料用素材やその中間体として有用なアリールアミン、特にトリアリールアミン又はジアリールアミンを高純度且つ低コストで製造する目的には満足 of いく方法ではない。

#### 【0005】

また、塩素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物と、芳香族アミン化合物とを芳香族溶媒中、パラジウム触媒、ホスフィン化合物、塩基の共存下に 20～140℃で反応する方法（特許文献 14～特許文献 17、非特許文献 2～非特許文献 5 参照）が提案されているが、パラジウム化合物は非常に高価であるため工業的に有利な製造方法とは言えず、収率や純度も満足 of いくものではなかった。

#### 【0006】

##### 【特許文献 1】

特公平 01-29182 号公報

##### 【特許文献 2】

特開平 11-87061 号公報

##### 【特許文献 3】

特開 2000-178237 号公報

##### 【特許文献 4】

特開 2000-273068 号公報

##### 【特許文献 5】

特開 2000-256276 号公報

##### 【特許文献 6】

特開平 9-323958 号公報

##### 【特許文献 7】

特開平 9-323959 号公報

##### 【特許文献 8】

特開平10-212267号公報

【特許文献9】

特開平10-212268号公報

【特許文献10】

特開平10-212269号公報

【特許文献11】

特開平10-312073号公報

【特許文献12】

特開昭57-40445号公報

【特許文献13】

特開昭62-283953号公報

【特許文献14】

特開平10-139742号公報

【特許文献15】

特開平10-195031号公報

【特許文献16】

特開平10-310561号公報

【特許文献17】

特開平11-5769号公報

【非特許文献1】

F. Ullmann、ヘミシェ ベリヒテ (Chemische Berichte.), 1920年, 36巻, 2382頁

【非特許文献2】

アングewanテ ヘミー インターナショナル イングリッシュ エディション  
(Angewante Chemie. International English ed., 1998年, 37巻, 2046-2047頁)

【非特許文献3】

ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.), 1998年, 120巻, 9722-9723頁

## 【非特許文献 4】

ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー (J. Org. Chem.)  
 , 1996年, 61巻, 1133頁

## 【非特許文献 5】

テトラヘドロン レターズ (Tetrahedron Letters), 1995年, 36巻21号, 3609-3612頁

## 【0007】

## 【本発明が解決しようとする課題】

本発明はより反応が不活性化される電子供与性基置換芳香族ハロゲン化合物でも効率良く反応が進行し、また安価な塩素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物を用いることが可能な新規な製造方法であり、極めて高純度のアリールアミン、特にトリアリールアミン又はジアリールアミンを低コストに製造する方法を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

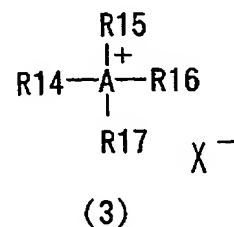
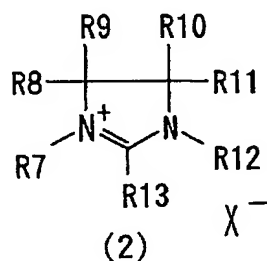
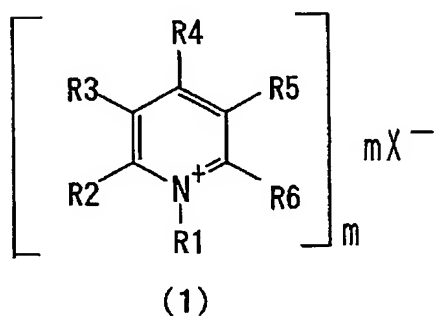
## 【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の方法によって達成される。

(i) 下記一般式 (1) ~ (3) で表される有機塩の少なくとも一つ、銅触媒および塩基の存在下で、下記一般式 (4) または (5) で表される芳香族ハロゲン化合物と芳香族アミンとを反応させることを特徴とするアリールアミンの製造方法。

## 【0009】

## 【化 3】

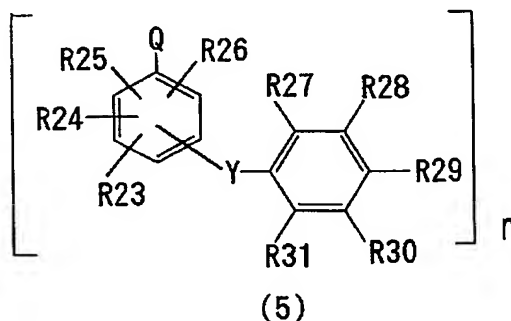
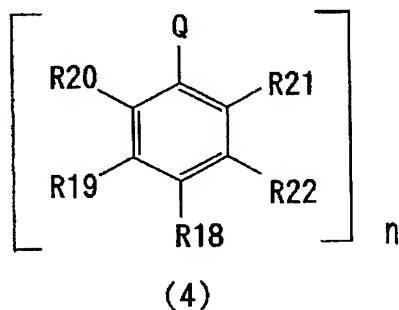


## 【0010】

一般式 (1) ~ (3) において、A は窒素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子を示す。R1 ~ R17 は同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボニル基、スルホニル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、ヘテロ環残基、ハロゲン原子を表す。ただし R1、R7、R12、R14 ~ R17 は水素原子であってはならない。R8 と R10 とで二重結合を形成してもよく、また R1 ~ R6 及び R7 ~ R13 のそれぞれのうちの結合し得る 2 つの置換基が結合して環を形成してもよい。m は 1 または 2 を表す。m が 2 の場合は R2 ~ R6 のいずれかが連結基を表し、連結する二つにおいてそれぞれの連結部位は異なってもよい。X<sup>-</sup> は任意の陰イオンを示す。

【0011】

【化4】



【0012】

一般式 (4) 及び (5) において、Q は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。Y は酸素原子、硫黄原子、-C(R32)(R33)、-N(R34)、アリーレン基を示す。R18 ~ R34 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジ置換アミノ基、ヘテロ環残基、ハロゲン原子を表す。R18 ~ R22, R23 ~ R34 の結合し得る任意の 2 つの基によって環を形成してもよい。n は 1 または 2 を表す。一般式 (4) において n が 2 の場合は、R18 ~ R22 のうちいずれかが連結基

を示し、連結する二つにおいてそれぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。  
一般式(5)においてnが2の場合は、R<sub>23</sub>～R<sub>34</sub>のうちいずれかが連結基を示し、連結する二つにおいてそれぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明を更に詳細に説明する。

本発明はアリールアミン、特に電子材料用素材又はその中間体として有用な一群のトリアリールアミンもしくはジアリールアミンをウルマン縮合反応を用いて製造する際に、銅触媒と塩基、および上記有機塩の共存下で反応を行うことを特徴とする新規な製造方法である。本発明の製造方法では、上記有機塩が介在することによって不活性基が置換した反応基質であっても従来のウルマン反応と比較してより低温で反応させることが可能となり、したがって高純度なアリールアミン化合物を製造することができる。また、従来のウルマン反応によるアリールアミンの合成では困難だった塩素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物を用いることも可能となり、高純度なアリールアミン化合物を低コストで製造することができる。

#### 【0014】

本発明で使用し得る有機塩は、一般式(1)～(3)で表される化合物であり、単独または2種類以上組み合わせて使用することができる。

一般式(1)～(3)で表される化合物中、R<sub>1</sub>～R<sub>17</sub>は具体的には水素原子、メチル、トリフルオロメチル、ヘキシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル等の直鎖アルキル基；i-プロピル、t-ブチル等の分岐アルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル等の環状アルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニル、スチリル、シンナミル等のアルケニル基；エチニル、1-プロピニル、1-ブチニル、フェニルエチニル、メシチル-1-プロピニル、ナフチル-1-ブチニル等のアルキニル基；フェニル、トリル、ナフチル等のアリール基；ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、i-プロポキシ、t-ブトキシ等のアルコキシ基；フェノキシ、ナフチルオキシ等のアリールオキシ基；メルカプト基；エチルチオ、n-ヘキシルチオ、iso-テトラデシル

チオ等のアルキルチオ基；フェニルチオ、ナフチルチオ等のアリールチオ基；アセチル、*n*-ヘキシルカルボニル、ベンゾイル、ナフトイル、カルバモイル等のカルボニル基；メチルスルホニル、*i*s*o*-プロピルスルホニル、フェニルスルホニル、スルファモイル等のスルホニル基；メトキシカルボニル、1-オクチルオキシカルボニル、フェノキシカルボニル等のオキシカルボニル基；アセチルオキシ、*n*-オクチルカルボニルオキシ、ベンゾイルオキシ等のカルボニルオキシ基；ニトロ基；シアノ基；アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、*n*-ヘキシルアミノ、フェニルアミノ、*N*，*N*-ジメチルアミノ、*N*，*N*-ジオクチルアミノ、*N*，*N*-ジフェニルアミノ、*N*-エチル-*N*-フェニルアミノ等のアミノ基；アセチルアミノ、*tert*-ブチルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ等のカルボニルアミノ基；エチルスルホニルアミノ、*n*-ドデシルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ等のスルホニルアミノ基；2-フリル、2-チエニル、2-ピリジル等のヘテロ環残基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していてもよく、その置換基としては反応に関与しないものであれば、特に制限されることはなく、前記のR1～R17で表される置換基を挙げることができる。

#### 【0015】

また、R1～R6またはR7～R13の中の2つの結合し得る置換基が結合して環を形成してもよく、具体的にはシクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和環；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン等の部分飽和環；ベンゼン、ナフタレン等の芳香環；ピロリジン、ピペリジン、ピロール、ピリジン等の複素環が挙げられる。これらの環は更に置換基を有していてもよいし、更に環が縮合されてもよい。さらに置換基を有する場合、その置換基としては反応に関与しないものであれば、特に制限されることはなく、前記のR1～R17で表される置換基を挙げることができる。

*m*は1または2を表し、*m*=2の場合は、R2～R6のうちいずれかが連結基を示し、連結する二つの部位においてそれぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。

#### 【0016】

X<sup>-</sup>は任意の陰イオンであり、安定に有機塩を形成できるものであれば特に限定されない。X<sup>-</sup>の例としては、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>等のハロゲンイオン；水酸化物イオン；ClO<sup>-</sup>、ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BrO<sup>-</sup>、BrO<sub>2</sub><sup>-</sup>、BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>、BrO<sub>4</sub><sup>-</sup>、IO<sup>-</sup>、IO<sub>2</sub><sup>-</sup>、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、BO<sub>2</sub><sup>-</sup>、BO<sub>3</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>等のオキソ酸イオン；ClI<sub>2</sub>、ClBr<sub>2</sub><sup>-</sup>、BrCl<sub>2</sub><sup>-</sup>、BrI<sub>2</sub><sup>-</sup>、ICl<sub>2</sub><sup>-</sup>、IBr<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sub>3</sub><sup>-</sup>、I<sub>3</sub><sup>-</sup>等のポリハロゲンイオン；CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>等のカルボン酸イオン；CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>等のスルホン酸イオン；N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>等のイミドイオン；C(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>等のカルボニウムイオン；BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>、B<sub>5</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>等のホウ素酸イオン；HF<sub>2</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup>等のフッ化水素酸イオン；PF<sub>6</sub><sup>-</sup>等のリン酸イオン；SCN<sup>-</sup>、NCS<sup>-</sup>等のチオシアン酸イオン；SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>等のアンチモン化物イオンが挙げられる。

#### 【0017】

一般式(1)で表される有機塩の具体例としては、以下のものが挙げられる。

(i) ピリジニウム塩：1-エチルピリジニウムクロライド、1-n-ブチルピリジニウムクロライド、1-ヘキシルピリジニウムクロライド、1-アセトニルピリジニウムクロライド、4-カルバモイル-1-n-ヘキサデシルピリジニウムクロライド、1-(カルバモイルメチル)ピリジニウムクロライド、3-カルバモイル-1-メチルピリジニウムクロライド、1-シアノメチルピリジニウムクロライド、4-ジメチルアミノ-1-ネオペンチルピリジニウムクロライド、1-(エトキシカルボニルメチル)ピリジニウムクロライド、1-メチルピリジニウム-2-アルドオキシムクロライド、N-n-オクタデシル-4-スチルバゾールブロマイド、1-アミノピリジニウムアイオダイド、2-クロロ-1-メチルピリジニウムアイオダイド、1-エトキシ-4-メトキシカルボニルピリジニウムアイオダイド、1-n-ヘキシルピリジニウムテトラフルオロボレート、2-ブromo-1-エチルピリジニウムテトラフルオロボレート、1-フルオロ-3, 5-ジクロロピリジニウムテトラフルオロボレート、1-フルオロ-2, 4, 6-トリメチルピリジニウムテトラフルオロボレート、1-ブチルピリジニウ

ムヘキサフルオロホスフェート、2-クロロ-1-メチルピリジニウム p-トル  
 エンスルホネート、1-フルオロ-3, 5-ジクロロピリジニウムトリフラート  
 、1-フルオロ-2, 4, 6-トリメチルピリジニウムトリフラート等。

### 【0018】

(i i) ビピリジニウム塩: 1, 1'-ジメチル-2, 2'-ビピリジニウムジ  
 クロライド、1, 1'-ジメチル-2, 3-ビピリジニウムジクロライド、1,  
 1'-ジエチル-2, 4-ビピリジニウムジクロライド、1, 1'-ジベンジル  
 -4, 4'-ビピリジニウムジクロライド、1, 1'-n-ブチル-2, 3-ビ  
 ピリジニウムジブロマイド、1, 1'-ジペンチル-2, 4-ビピリジニウムジ  
 ブロマイド、1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ビピリジニウムジブロマイド、  
 1, 1'-ビス(2, 4-ジニトロフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムジブ  
 ロマイド、1, 1'-ジ-n-ヘキシル-2, 2'-ビピリジニウムジアイオダイ  
 ド、1, 1'-ジ-n-オクチル-2, 3-ビピリジニウムジアイオダイド、1  
 , 1'-ジフェニル-4, 4'-ビピリジニウムジアイオダイド等。

### 【0019】

(i i i) キノリニウム塩: 1-n-プロピルキノリニウムクロライド、1-フ  
 ェニルキノリニウムクロライド、1-エチルイソキノリニウムブロマイド、1-  
 ベンジルイソキノリニウムブロマイド、1-i-プロピルベンゾ[b] キノリニ  
 ウムブロマイド、1-n-ブチルベンゾ[f] キノリニウムブロマイド、1-i  
 -ブチルベンゾ[g] キノリニウムブロマイド、1-sec-ブチルベンゾ[h]  
 キノリニウムブロマイド、1-t-ブチルベンゾ[c]イソ キノリニウムアイオ  
 ダイド、1-n-デシルベンゾ[c]イソ キノリニウムアイオダイド等。

### 【0020】

一般式(2)で表される有機塩の具体例としては、以下のものが挙げられる。

(i) イミダゾリウム塩: 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、  
 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1-ヘキシル-3-メチル  
 イミダゾリウムクロライド、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムクロ  
 ライド、1, 3-ジデシル-2-メチルイミダゾリウムクロライド、2-クロロ  
 -1, 3-ジメチルイミダゾリウムクロライド、1-ドデシル-2-メチル-3

ーベンジルイミダゾリウムクロライド、1、3-ビス (2, 6-イソプロピルフェニル) イミダゾリウムクロライド、1、3-ビス (2, 4, 6-トリメチルフェニル) イミダゾリウムクロライド、1、3、4, 5-テトラフェニルイミダゾリウムブロマイド、1、3-ジシクロヘキシルイミダゾリウムアイオダイド、1、3-ジアダマンチルイミダゾリウムアイオダイド、2、4, 5-トリクロロー1、3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート等。

#### 【0021】

(i i) イミダゾリニウム塩: 1、3-ジメチルイミダゾリニウムクロライド、2-クロロー1、3-ジメチルイミダゾリニウムクロライド、2-クロロー1、3-ジエチルイミダゾリニウムクロライド、1、3-ジエチルイミダゾリニウムブロマイド、1、3-ジ-n-ブチルイミダゾリニウムブロマイド、2、4, 5-トリクロロー1、3-ジメチルイミダゾリニウム-p-トルエンスルホネート、2-クロロー4, 5-ジフェニル-1、3-ジメチルイミダゾリニウムテトラフルオロボレート、2-クロロー1、3-ジメチルイミダゾリニウムヘキサフルオロホスフェート、2-クロロー1、3-ジメチルイミダゾリニウムトリフルオロメタンスルホネート等。

#### 【0022】

(i i i) ベンズイミダゾリウム塩: 1、3-ジメチルベンズイミダゾリウムクロライド、1-エチル-3-メチルベンズイミダゾリウムクロライド、1-ブチル-3-メチルベンズイミダゾリウムブロマイド、1-ヘキシル-3-メチルベンズイミダゾリウムブロマイド、2-クロロー1、3-ジメチルベンズイミダゾリウムブロマイド、1-ブチル-2、3-ジメチルベンズイミダゾリウムアイオダイド、2-フェニル-1-ヘキシル-3-メチルベンズイミダゾリウムアイオダイド等。

#### 【0023】

一般式 (3) で表される有機塩の具体例としては、以下のものが挙げられる。

(i) アンモニウム塩; テトラエチルアンモニウムフルオライド、トリメチルス

チリルアンモニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライド、テトラ-*n*-アミルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、トリメチルビニルアンモニウムブロマイド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-ヘキシルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリエチルアンモニウムアイオダイド、*N*, *N*-ジメチルメチレンアンモニウムアイオダイド、(2-ヒドロキシエチル)トリエチルアンモニウムアイオダイド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムアイオダイド、ベンジルトリエチルアンモニウムハイドロオキサイド、ベンジルトリメチルアンモニウムトリブロマイド、*n*-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、*n*-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムパークロレート、*n*-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムジフルオライド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムジブロモクロライド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムジブロモアイオダイド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムジハイドロゲントリフルオライド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムハイドロゲンサルフェート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムパークロレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムホスフェート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムチオシアネート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムトリアイオダイド、テトラエチルアンモニウム *p*-トルエンスルホネート、テトラエチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラメチルアンモニウムサルフェート、アセチルコリンブロマイド、ベンゾイルチオコリンアイオダイド等。

#### 【0024】

(ii) ホスホニウム塩；テトラ-*n*-ブチルホスホニウムフルオライド、アセトニルトリフェニルホスホニウムクロライド、アリルトリフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、4-クロロベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、4-クロロメチルトリフェニルホスホニウムクロライド、シアノメチルトリ-*n*-ブチルホスホニウムクロライド、メ

トキシメチルトリフェニルホスホニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムクロライド、テトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムクロライド、（ホルミルメチル）ホスホニウムクロライド、メトキシカルボニルメチル（トリフェニル）ホスホニウムクロライド、アリルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-アミルトリフェニルホスホニウムブロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド、ブロモメチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、3-ブロモプロピルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、2-カルボキシエチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、4-カルボキシブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、3-カルボキシプロピルトリフェニルホスホニウムブロマイド、シンナミルトリフェニルホスホニウムブロマイド、シクロプロピルトリフェニルホスホニウムブロマイド、2-ジメチルアミノエチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、4-エトキシベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド、エトキシトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-ヘプチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-ヘキシルトリフェニルホスホニウムブロマイド、エトキシカルボニルメチル（トリフェニル）ホスホニウムブロマイド、メチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-プロピルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、テトラエチルホスホニウムブロマイド、テトラ-*n*-オクチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、トリフェニルビニルホスホニウムブロマイド、フェナシルトリフェニルホスホニウムブロマイド、イソプロピルトリフェニルホスホニウムアイオダイド、（*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ）トリフェニルホスホニウムアイオダイド、メチルトリフェニルホスホニウムアイオダイド、テトラフェニルホスホニウムアイオダイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムハイドロオキサイド、テトラエチルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラエチルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウムサルフェート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等。

【0025】

(i i i) アルソニウム塩; テトラ-*n*-ブチルアルソニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルアルソニウムブロマイド、トリフェニルメチルアルソニウムアイオダイド、トリフェニル(2-メチルフェニル)アルソニウムハイドロオキシド、トリフェニル(4-メトキシフェニル)アルソニウムアセテート、トリフェニル(4-クロロフェニル)アルソニウムナイトレート、トリフェニル(3-ニトロフェニル)アルソニウムパークロレート、トリフェニル(2, 4, 6-トリメチルフェニル)アルソニウムテトラフルオロボレート、トリス(3-メチルフェニル)(フェニル)アルソニウムテトラフェニルボレート、トリス(4-メトキシフェニル)(フェニル)アルソニウムヘキサフルオロホスフェート、トリス(4-フルオロフェニル)(フェニル)アルソニウムトリフルオロメタンスルホネート等。

#### 【0026】

(i v) スチボニウム塩; テトラ-*n*-ブチルスチボニウムブロマイド、テトラフェニルスチボニウムブロマイド、トリフェニルメチルスチボニウムアイオダイド、トリフェニルベンジルスチボニウムハイドロオキシド、トリフェニル(2-メチルフェニル)スチボニウムパークロレート、トリフェニル(4-メトキシフェニル)スチボニウムテトラフルオロボレート、トリス(4-メチルフェニル)(メチル)スチボニウムヘキサフルオロホスフェート、トリス(2-メトキシフェニル)(メチル)スチボニウムトリフルオロメタンカーボネート、テトラキス(4-メチルフェニル)スチボニウムトリフルオロメタンスルホネート等。

#### 【0027】

これらの有機塩は反応系にそのまま添加してもよいし、公知の方法(例えば、Ann., 1851, 78, 95; Ann., 1902, 321, 166; Ber., 1915, 48, 1759; Ber., 1921, 54, 1451, 1461; J. Chem. Soc., 1930, 1921; Ber., 1954, 61, 908; Ann., 1952, 577, 26; Inorg. Chem., 1971, 10, 1900; Inorg. Chem., 1996, 35(5), 1168; Chem. Eur. J., 1996, 12(2), 1627; Ionics, 1997, 3, 356; Chem. Commun, 2001, 1466等

)により反応系内で調整してそのまま反応に使用してもよい。また、ポリスチレン等の高分子に結合した有機塩も購入可能であり同様に使用できる。その場合は回収して再利用することができるので好ましい。

これらの有機塩共存下でウルマン反応を行うことによって、より低温での反応が可能となり、また、従来のウルマン反応によるアリールアミンの合成では困難な塩素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物を用いることが可能である。

### 【0028】

これらの有機塩の中でも、好ましくはホスホニウム塩、アルソニウム塩、またはスチボニウム塩であり、これらを添加した場合には顕著な反応促進効果が得られ、高収率、且つ高純度のアリールアミン化合物を得ることができる。これらの中でも更に好ましくは、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、メチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムハイドロオキシド、テトラ-*n*-ブチルアルソニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルアルソニウムブロマイド、トリフェニルメチルアルソニウムアイオダイド、トリフェニル(2-メチルフェニル)アルソニウムハイドロオキシド、トリフェニル(2, 4, 6-トリメチルフェニル)アルソニウムテトラフルオロボレート、トリス(3-メチルフェニル)(フェニル)アルソニウムテトラフェニルボレート、テトラ-*n*-ブチルスチボニウムブロマイド、テトラフェニルスチボニウムブロマイド、トリフェニルメチルスチボニウムアイオダイド、トリフェニルベンジルスチボニウムハイドロオキシド、トリフェニル(2-メチルフェニル)スチボニウムパークロレート、トリス(4-メチルフェニル)(メチル)スチボニウムヘキサフルオロホスフェートが挙げられる。上記の中で、ホスホニウム塩がより安価で毒性も少ないので特に好ましい。

これらの添加剤は、含有銅触媒に対するモル分率(添加剤モル数/含有銅触媒モル数)として0.05~5.00の範囲で使用され、好ましくは0.40~2

0.00、より好ましくは0.60～1.20の範囲で使用される。添加剤の使用量が少ないと十分な反応促進効果が得られず、添加剤の使用量が多いと反応速度の低下と不純物の増加を招くので好ましくない。

#### 【0029】

本発明で用いる芳香族ハロゲン化合物は一般式(4)もしくは(5)で表される化合物である。

一般式(4)もしくは(5)において、Qは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。Yは酸素原子、硫黄原子、 $-C(R^{32})(R^{33})$ 、 $-N(R^{34})$ 、アリーレン基を示す。Yがアリーレン基の場合は具体的にはフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、フェナントリレン基、ピレニレン基等が挙げられる。R<sup>18</sup>～R<sup>34</sup>は具体的には、水素原子；メチル基、トリフルオロメチル基、ヘキシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等の直鎖アルキル基；i-プロピル基、t-ブチル基等の分岐アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の環状アルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、シンナミル基等のアルケニル基；エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、フェニルエチニル基、メシチル-1-プロピニル基、ナフチル-1-ブチニル基等のアルキニル基；フェニル基、メシチル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基等のアリール基；メトキシ基、プロポキシ基、i-プロポキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、ナフチルオキシ基等のアリーロキシ基；ジメチルアミノ基、N-エチル-N-フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-フェニル-N-ナフチルアミノ基等のジ置換アミノ基；フリル基、チエニル基、ピリジル基等のヘテロ環残基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を表す。これらの基は更に置換基を有していても良く、その置換基としては、前記のR<sup>18</sup>～R<sup>34</sup>で表される置換基を挙げることができる。

#### 【0030】

また、R<sup>18</sup>～R<sup>22</sup>、及びR<sup>23</sup>～R<sup>34</sup>の結合し得る任意の2つの基によって環を形成してもよい。形成される環としてはシクロペンタン、シクロヘキサ

ン、シクロヘプタン、アダマンタン等の飽和環；シクロペンタジエン、ベンゼン、シクロヘプテン、シクロヘプタトリエン等の不飽和環；オキソラン、チオラン、オキサン、チアン、N-置換ピペリジン等の複素環が挙げられる。これらの環は更に置換基を有していてもよいし、更に環が縮合されてもよい。さらに置換基を有する場合、その置換基としては反応に関与しないものであれば、特に制限されることはなく、前記の R 18～R 34 で表される置換基を挙げることができる。

n は 1 または 2 を表す。一般式 (4) において n が 2 の場合は、R 18～R 22 のうちいずれかが連結基を示し、連結する 2 つにおいて、それぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。一般式 (5) において n が 2 の場合は、R 23～R 34 のうちいずれかが連結基を示し、連結する 2 つにおいて、それぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。

#### 【0031】

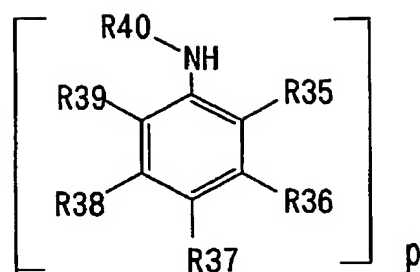
従来、芳香族ハロゲン化合物にニトロ基、シアノ基、カルボキシ基等の電子吸引性基が置換している場合には反応がより活性化される為、塩素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物でも使用することが可能であり、また反応温度も従来のウルマン反応に比べて低温での反応が可能である。しかし、無置換であるかまたは電子供与性基が置換した芳香族ハロゲン化合物を基質とする場合は反応性が低く、通常高温かつ長時間反応を必要とする。本発明で用いるのは無置換または電子供与性基が置換した芳香族ハロゲン化合物であり、従来、非常に過酷な反応条件でしか合成できなかったアリールアミンが、本発明を用いることによって温和な反応条件で合成することが可能である。また、本発明により従来のウルマン反応では困難であったより安価な塩素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物を用いることも可能である。

#### 【0032】

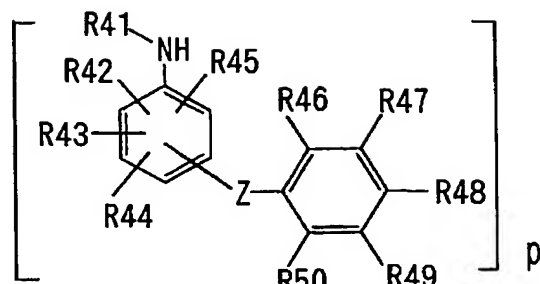
本発明において、原料である芳香族アミンは下記一般式 (6) もしくは (7) で表される化合物である。

#### 【0033】

## 【化5】



(6)



(7)

## 【0034】

式中、Zは酸素原子、硫黄原子、 $-C(R51)(R52)$ 、 $-N(R53)$ 、アリール基を示す。R35～R53は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ヘテロ環残基を表す。また、R35～R40、またはR41～R53の結合し得る任意の2つの基によって環を形成してもよい。pは1または2を表し、一般式(6)においてp=2の場合は、R35～R40のうちいずれかが連結基を示し、それぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。一般式(7)においてp=2の場合は、R41～R53のうちいずれかが連結基を示し、連結する2つにおいて、それぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。

## 【0035】

R35～R53は具体的には水素原子；メチル、トリフルオロメチル、ヘキシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル等の直鎖アルキル基；i-プロピル、t-ブチル等の分岐アルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル等の環状アルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニル、スチリル、シンナミル等のアルケニル基；エチニル、1-プロピニル、1-ブチニル等のアルキニル基；フェニル、メシチル、ビフェニル、ナフチル、フェナントリル等のアリール基；メトキシ、プロポキシ、i-プロポキシ、t-ブトキシ等のアルコキシ基；フェノキシ、トリルオキシ、キシリルオキシ、ナフチルオキシ等のアリールオキシ基；アミノ、メチルアミノ、n-ヘキシルアミノ、フェニルアミノ、ジメチルアミノ、N-エチル-N-フェニルアミノ、ジフェニルアミノ等のアミノ基；

ニトロ基；フリル、チエニル、ピリジル等のヘテロ環残基が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していても良い。さらに置換基を有する場合、その置換基としては反応に関与しないものであれば、特に制限されることはなく、前記の R 35～R 53 で表される置換基を挙げることができる。

#### 【0036】

Z がアリーレン基の場合は具体的にはフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、フェナントリレン基、ピレニレン基等が挙げられ、任意の位置で結合してよい。また、R 35～R 40 もしくは R 41～R 53 において 2 つの基によって形成される環としてはシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、アダマンタン等の飽和環；シクロペンタジエン、ベンゼン、シクロヘプテン、シクロヘプタトリエン等の不飽和環；ピロリジン、ピロール、ピペリジン、ピリジン、モルホリン、チオモルホリン、ピペラジン、アザシクロヘプタン、アザシクロヘプテン、アザシクロヘプタトリエン等の複素環が挙げられる。これらの環は更に置換基を有していてもよいし、更に環が縮合されてもよい。さらに置換基を有する場合、その置換基としては反応に関与しないものであれば、特に制限されることはなく、前記の R 35～R 53 で表される置換基を挙げることができる。芳香族アミン化合物の使用量は、芳香族ハロゲン化合物に対して通常 0.4～4 当量、好ましくは 0.5～2 当量である。

#### 【0037】

本発明で使用される銅触媒としては、特に制限されるものではなく、ウルマン縮合反応で通常使用される触媒を用いることができる。例えば銅粉、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、沃化銅、酸化第一銅、酸化第二銅、硫酸銅、硝酸銅、炭酸銅、水酸化第二銅等が挙げられ、好ましくは塩化銅、臭化銅、沃化銅である。これらの銅触媒の使用量は芳香族ハロゲン化合物 1 モルに対して通常 0.001～0.3 モル、好ましくは 0.01～0.2 モルである。

また必要に応じてヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ルビジウム、ヨウ化セシウム等の助触媒を添加することもできる。これらの助触媒を添加する場合、その使用量は芳香族ハロゲン化合物 1 モルに対して 0.001～0.5 モル、好ましくは 0.01～0.2 モルである。

## 【0038】

本発明において使用される塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸化物、磷酸三リチウム、磷酸三ナトリウム、磷酸三カリウム等のアルカリ金属磷酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。上記中アルカリ金属アルコキシドは反応系にそのまま添加するか、またはアルカリ金属、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属等とアルコールから調製して使用してもよい。これらの塩基のなかで好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムである。

これらの塩基は芳香族アミンに対して1.0～4.0等量、好ましくは1.2～2.0等量使用される。

## 【0039】

本発明の製造方法においては、反応溶媒を使用しなくても良いが、必要に応じて芳香族化合物もしくは脂肪族化合物を反応溶媒として用いることができる。具体的には以下の溶媒が挙げられる。

(I) ハロゲン化されてもよい芳香族炭化水素化合物：トルエン、キシレン、メシチレン、デュレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、ジフェニルメタン、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン等。

(II) 環骨格がジヒドロ化、テトラヒドロ化、ヘキサヒドロ化、オクタヒドロ化、デカヒドロ化等、部分的に水素添加された水素化芳香族炭化水素化合物：1,4-ジヒドロナフタレン、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、9,10-ジヒドロアントラセン、9,10-ジヒドロフェナントレン、4,5,9,10-テトラヒドロピレン、1,2,3,6,7,8-ヘキサヒドロピレン、ドデカヒドロトリフェニレン等。

## 【0040】

(III) 飽和脂肪族化合物: ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、2-メチルドデカン、4-エチルウンデカン、テトラデカン、ペンタデカン、3, 3-ジメチルトリデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、2-メチル-4-エチルテトラデカン等。

(IV) 不飽和脂肪族化合物: 1-ヘプテン、2-ヘプチン、2-オクテン、3-ノネン、1-デシン、1-ウンデセン、4-ドデセン、3, 3-ジメチル-1-デセン、1, 3, 5-ドデカトリエン、5-トリデセン、3-メチル-4-エチル-2-デセン、1-ドデシン、3-ドデセン-1-イン、1-トリデシン、5, 5-ジメチル-3-ウンデセン-1-イン、5-エチニル-1, 3-ドデカジエン、オシメン、ミルセン、スクアレン等。

(V) 飽和脂環式化合物: ジシクロヘキシル、デカヒドロナフタレン、ドデカヒドロフルオレン等。

(VI) 不飽和脂環式化合物:  $\alpha$ -テルピネン、 $\beta$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、テルピノレン、(+)- $\alpha$ -フェランドレン、(-)- $\beta$ -フェランドレン、(-)-1-p-メンテン、(+)-3-メンテン、ジペンテン、(+)-リモネン、(+)-サビネン、(+)- $\alpha$ -ピネン、(+)- $\beta$ -ピネン、(-)- $\beta$ -カジネン、(-)- $\beta$ -カリオフィレン、(-)- $\beta$ -サンタレン、(-)- $\alpha$ -セドレン、(+)- $\beta$ -セリネン、(-)- $\beta$ -ビサボレン、 $\alpha$ -フムレン等。

## 【0041】

上記の溶媒のなかでも、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン等のアルキルベンゼンや、 $\alpha$ -テルピネン、 $\beta$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、フェランドレン、テルピノレン等のテルペンが好ましい。これらの溶媒を用いることにより不純物の生成が抑制され、高収率で高純度のアリアルミンを製造することができる。

これら芳香族化合物及び脂肪族化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせることで溶媒として使用することができる。これらの反応溶媒は、通常原料の芳香族ハロゲン化合物1モルに対して100~1000mlの割合で使用される。

## 【 0 0 4 2 】

本発明における反応温度は 8 0 ~ 2 5 0 ℃ の範囲である。使用する芳香族ハロゲン化合物がヨウ素化合物の場合、反応温度は通常 8 0 ~ 1 8 0 ℃、好ましくは 9 0 ~ 1 3 0 ℃ の範囲である。

臭素化合物や塩素化合物の場合は反応部位の数によって異なり、これらの基質の反応部位が 1 つの場合は通常 8 0 ~ 2 5 0 ℃、好ましくは 9 0 ~ 1 3 0 ℃ の範囲である。反応部位が 2 つ以上の場合は通常 8 0 ~ 2 5 0 ℃、好ましくは 1 7 0 ~ 2 1 0 ℃ の範囲である。

反応時間は、使用する原料と添加する有機塩、および反応条件によって異なるが、芳香族ヨウ素化合物の場合は通常 1 ~ 3 時間程度、芳香族塩素化合物や芳香族臭素化合物の場合は通常 1 ~ 1 2 時間程度である。

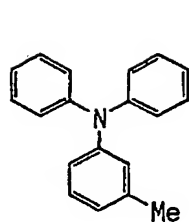
なお反応は副生成物の生成を防止して高純度のアリールアミンを製造するために、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

## 【 0 0 4 3 】

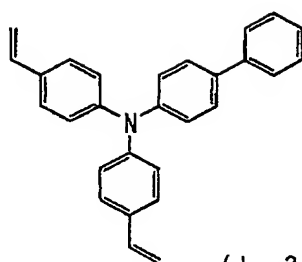
本発明で合成され得るアリールアミン類の具体例を下記に示すが、本発明はこれに限定されない。

## 【 0 0 4 4 】

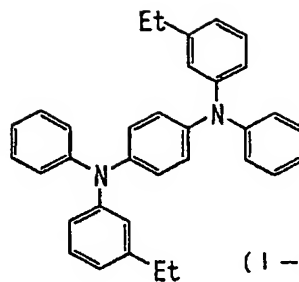
【化 6】



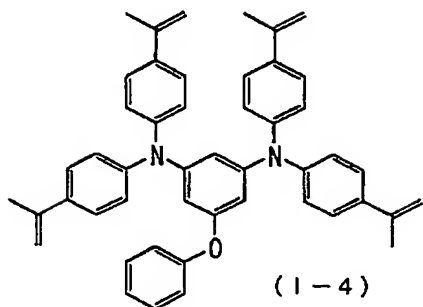
(1-1)



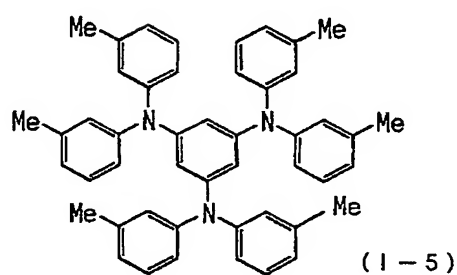
(1-2)



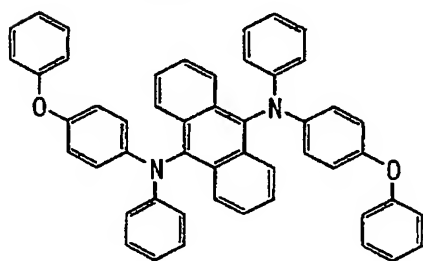
(1-3)



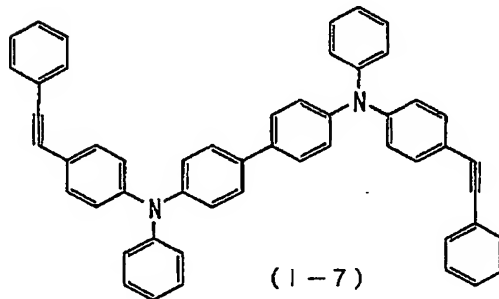
(1-4)



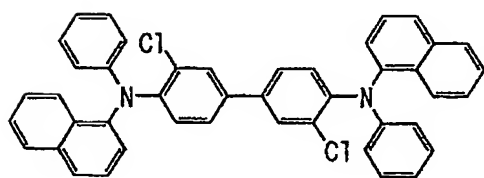
(1-5)



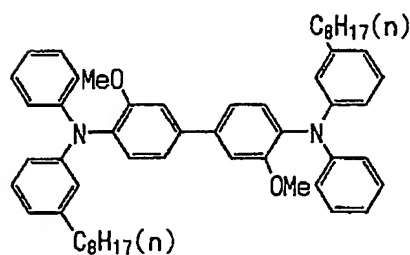
(1-6)



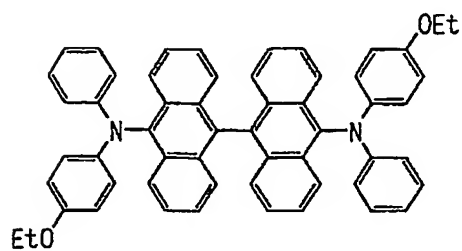
(1-7)



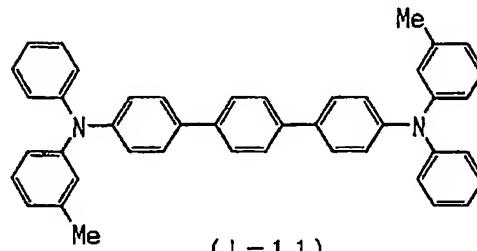
(1-8)



(1-9)



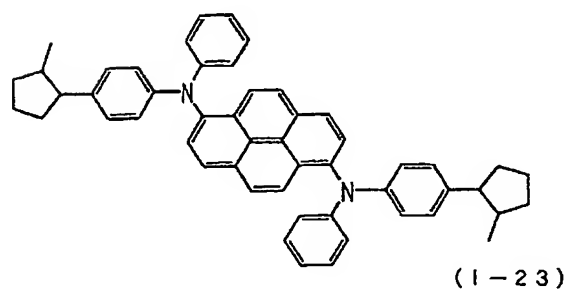
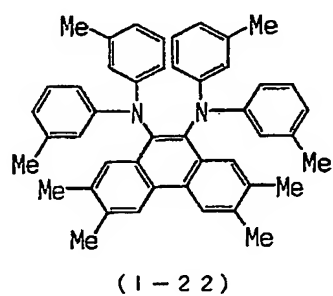
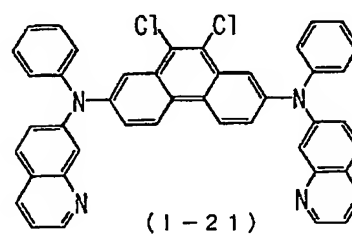
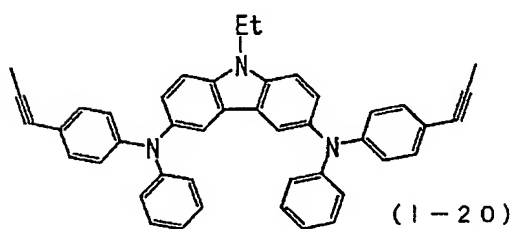
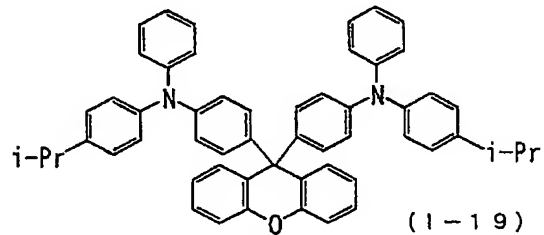
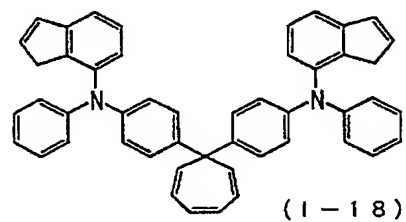
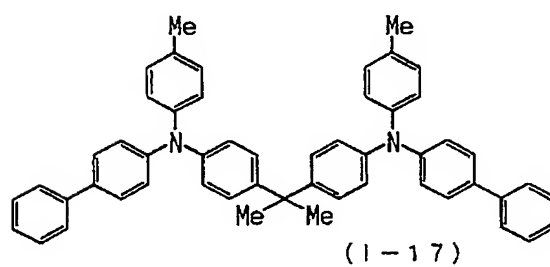
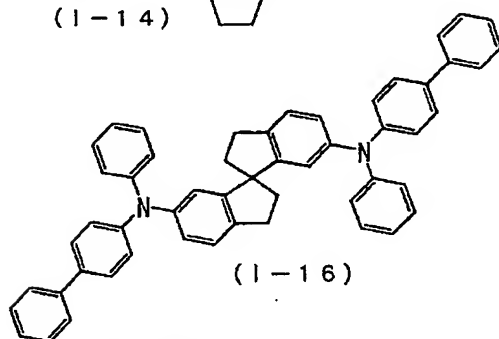
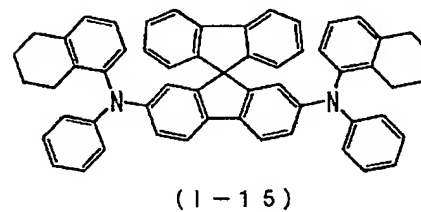
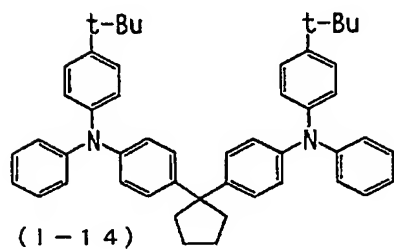
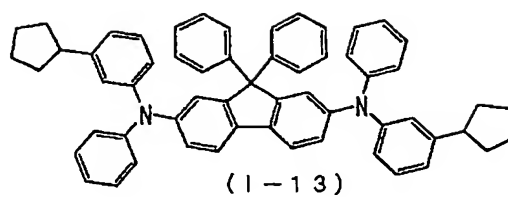
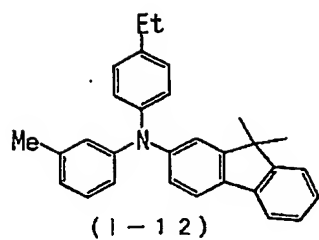
(1-10)



(1-11)

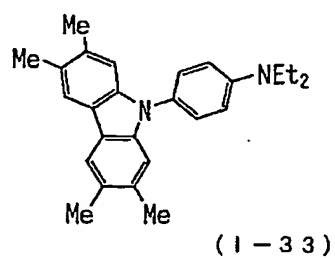
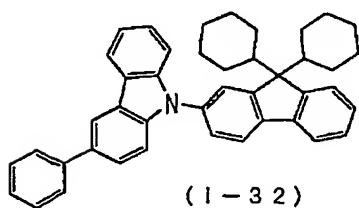
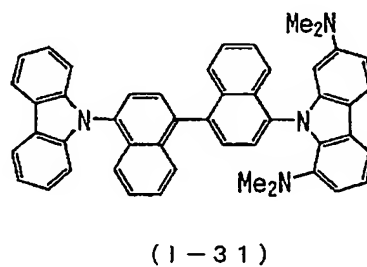
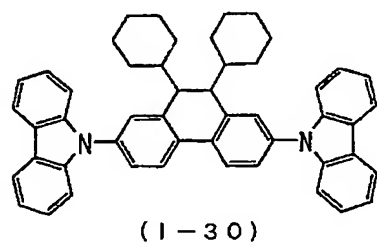
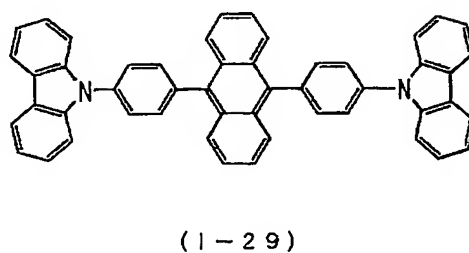
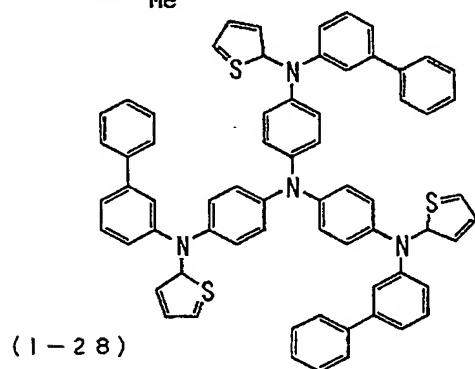
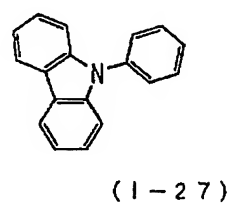
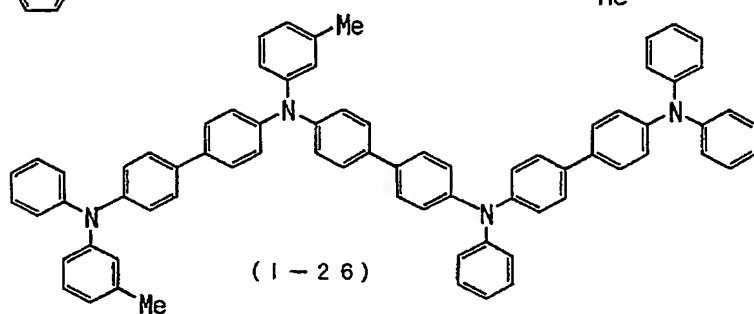
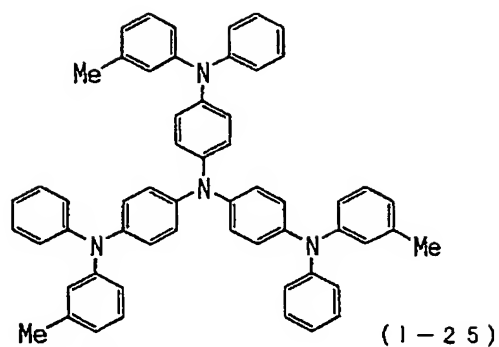
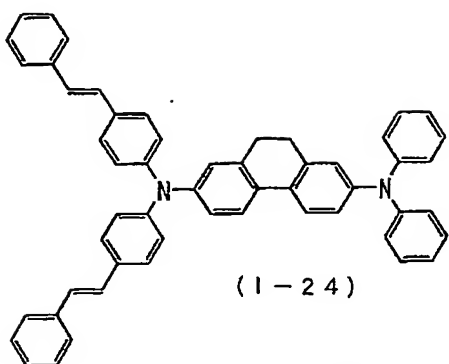
【0045】

## 【化7】



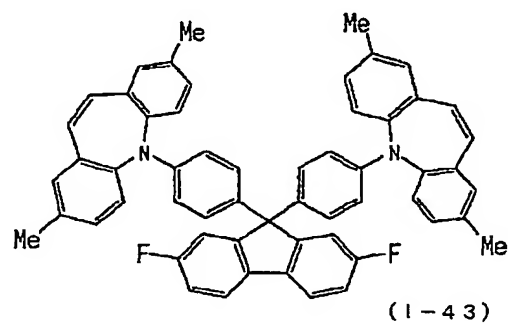
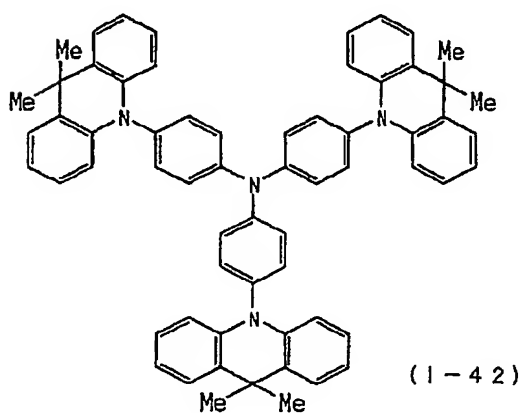
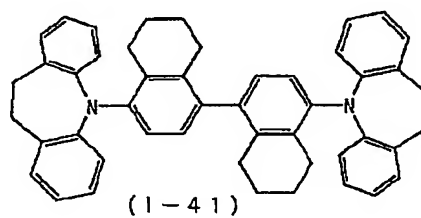
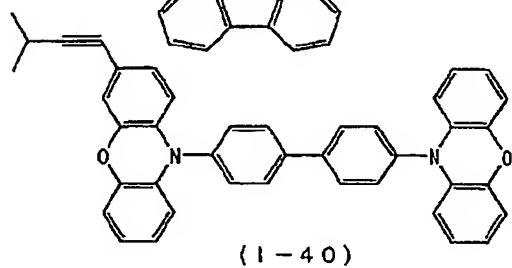
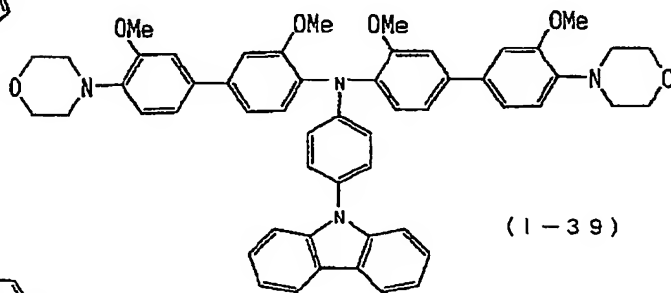
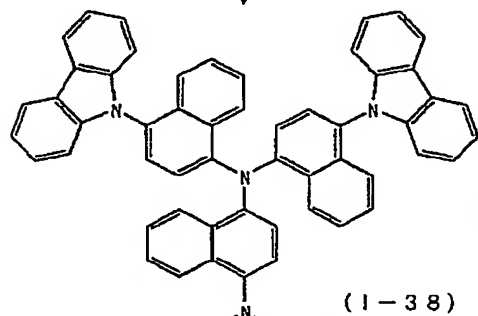
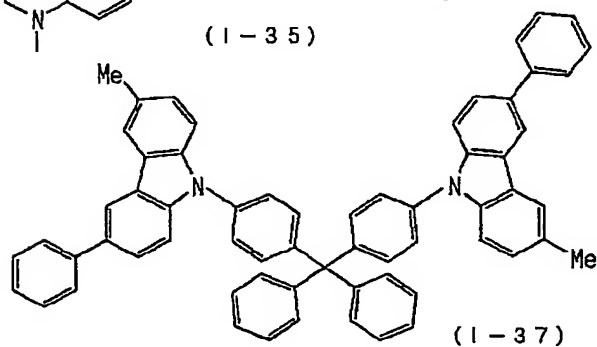
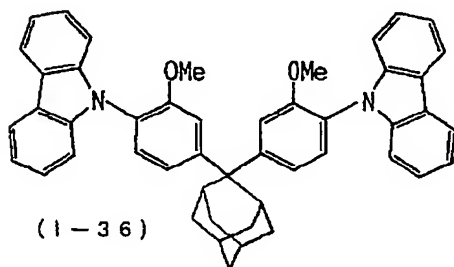
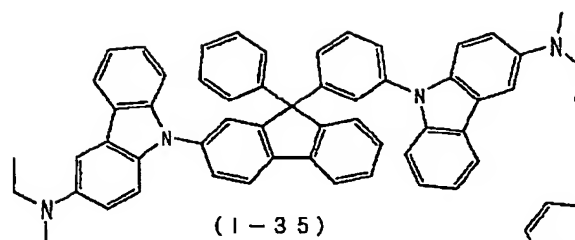
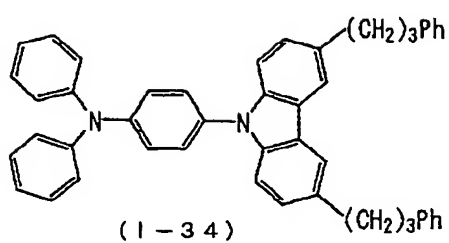
【0046】

【化8】



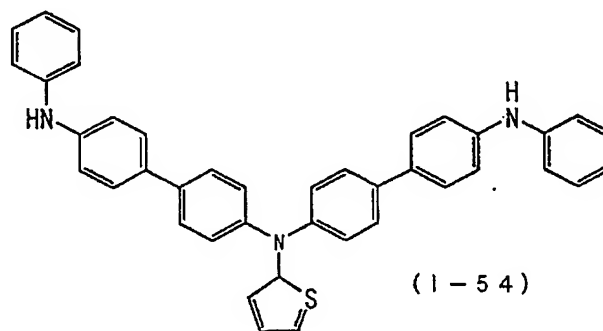
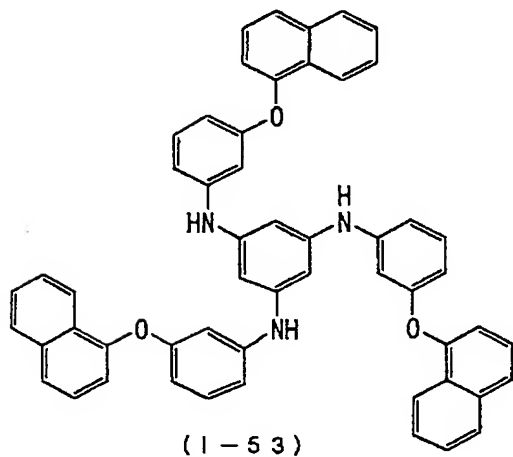
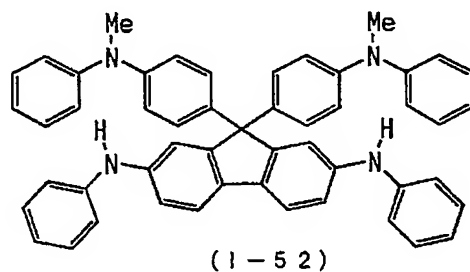
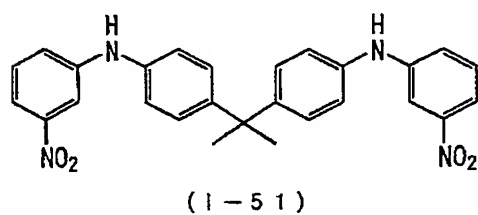
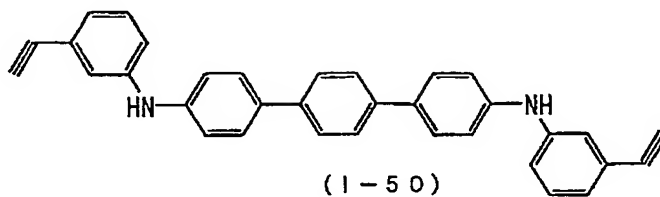
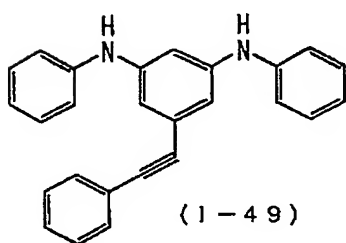
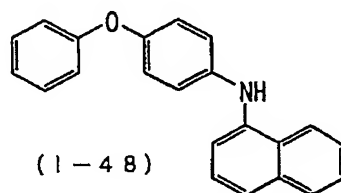
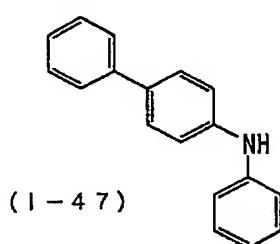
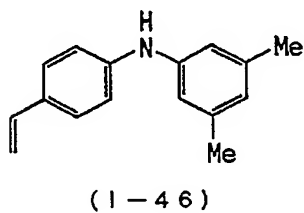
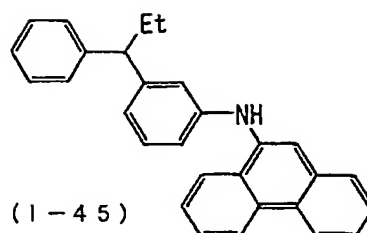
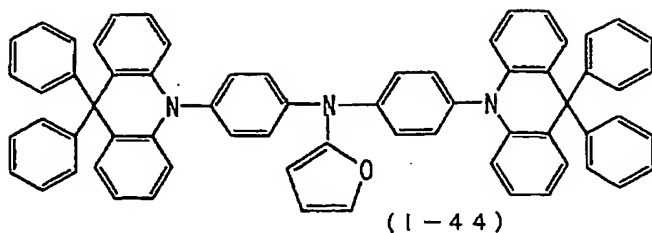
【0047】

【化9】



【0048】

## 【化10】



## 【0049】

## 【実施例】

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定さ

れるものではない。なお純度の評価は高速液体クロマトグラフィー（HPLCと略記する）によった。

### 【0050】

#### 実施例 1

N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(p-ターフェニル)-4, 4''-ジアミン(例示化合物 I-11)の合成  
N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミン 18.05 g (98.52 ミリモル)、4, 4''-ジヨード-1, 1':4', 1''-ターフェニル 11.87 g (24.63 ミリモル)、水酸化カリウム 11.06 g (197.0 ミリモル)、塩化第一銅 0.4 g (4.0 ミリモル)、テトラ-n-ブチルホスホニウムブロマイド 1.36 g (4.0 ミリモル)、トルエン 10 ml を混合し窒素気流下 115~125℃で1時間反応させた。反応後、トルエン 25 ml と水 50 ml を添加し分液後、水洗して有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水して乾燥した。乾燥剤を濾別後、活性白土 3.9 g を添加し 50~55℃で1時間攪拌して濾別した。トルエンを減圧留去して酢酸エチル 28 ml を添加し冷却晶析後濾別して、白色粗結晶として目的化合物(I-11)を 13.7 g (収率 94.0%) 得た。得られた目的化合物は、融点 189~190℃で、HPLCで求めた含量は 99.5%であった(HPLCの条件は、カラム: YMC-A-002、溶離液: ヘキサン/テトラヒドロフラン (V/V=97/3)、検出 UV: 310 nm、流量: 0.8 ml/min)。

### 【0051】

#### 実施例 2~8

実施例 1 で用いた芳香族ハロゲン化合物、有機塩および塩基を表 1 に示すものに変更し、反応温度を変えた以外は実施例 1 と同様の方法で合成を行った。その結果を表 1 に示す。

### 【0052】

#### 比較例 1、2

実施例 1 において有機塩を用いず、また反応温度を表 1 に示した温度に変えた以外は実施例 1 と同様の方法で合成を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

## 比較例 3

実施例 8 と同様の芳香族ハロゲン化合物および塩基を用い、有機塩を用いない以外は実施例 1 と同様の方法で合成を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 4 】

【表 1】

表 1

	有機塩	芳香族ハロゲン化合物	塩基	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	収率 (%)	純度 (%)
実施例 1	テトラ- <i>n</i> -ブチルホスホ ニウムプロマイド	4,4','-シ'ヨート'- 1,1':4',1',-ターフェニル	KOH	115~125	1.0	94.0	99.5
実施例 2	トリフェニルメチルアルソ ニウムアイオマイド	4,4','-シ'ヨート'- 1,1':4',1',-ターフェニル	KOH	115~125	1.0	94.2	99.5
実施例 3	テトラフェニルスチボニウ ムプロマイド	4,4','-シ'ヨート'- 1,1':4',1',-ターフェニル	KOH	115~125	1.5	92.0	99.5
実施例 4	ベンジルトリエチルアンモ ニウムクロライド	4,4','-シ'ヨート'- 1,1':4',1',-ターフェニル	KOH	115~125	3.0	88.0	99.2
実施例 5	<i>n</i> -ブチルピリジニウムク ロライド	4,4','-シ'ヨート'- 1,1':4',1',-ターフェニル	KOH	115~125	3.0	84.6	98.7
実施例 6	1-エチル-3-メチルイ ミダゾリウムクロライド	4,4','-シ'ヨート'- 1,1':4',1',-ターフェニル	KOH	115~125	2.0	77.6	98.5
実施例 7	トリフェニルメチルアルソ ニウムアイオマイド	4-クロロジフェニル	KOH	115~125	8.0	75.1	99.4
実施例 8	テトラフェニルホスホニウ ムプロマイド	4,4','-シ'フ'ロモ'- 1,1':4',1',-ターフェニル	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	200~210	10.0	99.2	99.2
比較例 1	無し	4,4','-シ'ヨート'- 1,1':4',1',-ターフェニル	KOH	115~125	>30	—	—
比較例 2	無し	4,4','-シ'ヨート'- 1,1':4',1',-ターフェニル	KOH	240~250	7.0	89.2	96.8
比較例 3	無し	4,4','-シ'フ'ロモ'- 1,1':4',1',-ターフェニル	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	200~210	反応進行 せず	—	—

## 【0055】

表1の結果より、有機塩を添加した本発明例は、いずれも比較例より低い反応温度又は短時間あるいはその両方で反応が終了し、高収率かつ極めて高純度なアリールアミンを合成することができる。それに対し、有機塩を添加しなかった比較例は反応が進行しないか、あるいは高温の条件でないと反応が進行しない。また、従来のウルマン反応では困難であった臭素化芳香族化合物の使用の場合も有機塩共存下で反応させる本発明の方法では、目的物を高い収率で得ることが可能である。

## 【0056】

## 実施例 9

N, N, N', N'-テトラ (3-メチルフェニル) -9, 10-ジアミノフェナントレン (例示化合物 I-22) の合成

9, 10-ビス (3-メチルアニリノ) フェナントレン 6.6 g (17.0 ミリモル)、m-ヨードトルエン 14.8 g (68.0 ミリモル)、水酸化カリウム 3.82 g (68 ミリモル)、臭化第一銅 0.98 g (6.8 ミリモル)、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド 2.52 g (6.8 ミリモル)、テルピノレン 10 ml を混合し窒素気流下 115~125℃で2時間反応した。反応後、減圧濃縮にて反応溶媒を留去し、トルエン 5 ml、酢酸エチル 67 ml、水 22 ml を添加して分液した。有機層にメタノール 71 ml を添加して冷却晶析し、淡黄色粗結晶として目的化合物 (I-22)

を 9.0 g (収率 93.0%) 得た。得られた目的物の融点 223~224℃、HPLC で求めた含量は 99.6% であった (HPLC の条件は、カラム: YMC-A-312、溶離液: メタノール/テトラヒドロフラン (V/V=99/1)、検出 UV: 254 nm、流量: 1.0 ml/min)。

## 【0057】

## 実施例 10

トリス {4-[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]フェニル} アミン (例示化合物 I-25) の合成

トリス (4-ブロモフェニル) アミン 8.2 g (17.0 ミリモル)、N-(3

ーメチルフェニル) -N-フェニルアミン 18.7g (102.0ミリモル)、炭酸カリウム 13.5g (102.0ミリモル)、ヨウ化銅 0.5g (2.6ミリモル)、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド 1.0g (2.6ミリモル) を混合し、窒素気流下 200~210℃で、12時間反応した。反応後、トルエン 100ml と水 50ml を添加し分液後、水洗して有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、乾燥した。乾燥剤を濾別後、有機層にヘキサン 100ml を添加して冷却晶析し、淡黄色粗結晶として目的化合物 (I-25) を 7.9g (収率 85.3%) 得た。得られた目的物は、融点 210~211℃で、HPLC で求めた含量は 99.2% であった (HPLC の条件、カラム: Super-ODS、溶離液: メタノール/テトラヒドロフラン (V/V=97/3)、緩衝剤: トリエチルアミン、酢酸各 0.1%、検出 UV: 254nm、流量: 0.8ml/min)。

#### 【0058】

##### 実施例 11

9-フェニルカルバゾール (例示化合物 I-27) の合成  
カルバゾール 16.47g (98.52ミリモル)、ブロモベンゼン 31.0g (197.04ミリモル)、炭酸ナトリウム 10.44g (98.52ミリモル)、塩化第一銅 0.4g (8.0ミリモル)、テトラフェニルホスホニウムクロライド 3.0g (8.0ミリモル) を混合し、窒素気流下 115~125℃で 2 時間反応した。反応後、トルエン 50ml と水 100ml を添加し分液後、水洗して有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、活性白土 15.6g を添加し 50~55℃で 1 時間攪拌して濾別した。トルエンを減圧濃縮してメタノール 352ml 添加し晶析し、白色粗結晶として目的化合物 (I-27) を 22.7g (収率 94.8%) 得た。得られた目的物は、融点 96~97℃、HPLC で求めた含量は 99.8% であった (HPLC の条件、カラム: ODS-80TM、溶離液: アセトニトリル/水 (V/V=65/35)、緩衝剤: トリエチルアミン、酢酸各 0.1%、検出 UV: 254nm、流量: 1.0ml/min)。

#### 【0059】

**【発明の効果】**

一般式（１）～（３）の有機塩の存在下でウルマン反応を行う本発明の方法により、電子材料用素材、又はその中間体として有用なアリールアミン、特にトリアリールアミン又はジアリールアミン化合物を低コストで製造することができ、極めて高い実用性を有するものである。特により安価な塩素化芳香族化合物又は臭素化芳香族化合物を用いる場合や、従来型のウルマン反応では、反応が効率よく進行しない電子供与性基で置換された芳香族ハロゲン化合物でも、高収率、高純度でアリールアミンを合成することが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電子供与性基置換芳香族ハロゲン化合物でも効率良く反応が進行し、また安価な塩素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物を用いることも可能であり、高純度のアリールアミン、特にトリアリールアミン又はジアリールアミンを低コストで製造する方法を提供すること。

【解決手段】 特定のピリジニウム塩、イミダゾリウム塩及び4級オニウム塩から選択される有機塩、銅触媒および塩基の存在下で、芳香族ハロゲン化合物と芳香族アミンとを反応させることを特徴とするアリールアミンの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2002-264202

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000175607]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋1丁目1-1

氏 名

三協化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**